

На правах рукописи

Токмачев Михаил Геннадьевич

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БЕЗРЕАГЕНТНОГО  
МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО ИОНООБМЕННОГО  
ПРОЦЕССА ОПРЕСНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД**

05.13.18 – математическое моделирование, численные методы и комплексы программ

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2008

Работа выполнена на кафедре математики физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор  
Тихонов Николай Андреевич

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор  
Веницианов Евгений Викторович

доктор физико-математических наук,  
Трубецков Михаил Кириллович

**Ведущая организация:** Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина, Москва, РАН

Защита состоится "4" июля 2008 года в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 501.002.09 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119992, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 4, НИВЦ МГУ, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИВЦ МГУ.

Автореферат разослан "2" июня 2008 года

Учёный секретарь  
диссертационного совета

Суворов В.В

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** На Земле менее 1% воды легкодоступно в пресной форме. Кроме того, только треть потенциально доступной пресной воды в мире является безопасной для здоровья человека и пригодной для технологических процессов из-за возрастающего загрязнения от городских и промышленных отходов. Среди загрязнений значительную негативную роль играют неорганические соединения и тяжелые металлы. Эти загрязнения, как правило, присутствуют в водных растворах в растворимом виде. Отсюда следует важность очистки воды как в быту, так и в промышленных масштабах.

Для очистки воды от минеральных загрязнений наиболее часто используют методы сорбции, осмоса или выпаривания/дистилляции. Одной из проблем, возникающих при использовании любого из этих методов, является быстрое снижение эффективности и срока службы очистительных установок, работающих на сильно минерализованных растворах из-за забивания фильтров или образования накипи на нагревательных элементах. Поэтому эффективность и рентабельность процесса заметно повышается при использовании систем предварительной очистки воды.

Ионообменный процесс – один из основных методов предварительной подготовки воды. Применение ионообменного процесса позволяет понизить содержание солей в очищаемой воде до уровня, приемлемого для эффективной работы очистительной установки. Умягчение (обессоливание) важно для обработки как морской воды, так и для широкого круга природных и сточных промышленных вод. В связи с жесткими требованиями к сточным водам, особенно к водам, сливаемым в рыбохозяйственные водоемы, необходима их глубокая очистка. В то же время, объемы перерабатываемых стоков велики, поэтому метод очистки должен быть высокоэффективным и рентабельным.

Ионный обмен является обратимым процессом. Поэтому среди различных процессов умягчения отдельное место занимает циклический самоподдерживающийся ионообменный процесс, являющийся основой безреагентного метода умягчения воды. В частности, большой интерес представляет создание эффективных безреагентных методов концентрирования и разделения компонентов водных растворов различного состава. Разработка методов, не требующих использования дорогостоящих реагентов, важна для создания основ экономически и экологически целесообразных технологий промышленного выделения ценных минеральных компонентов, в частности, соединений калия.

Проблема создания эффективного и экономически выгодного метода декальцинирования водных растворов, не требующего применения иных химических

реагентов, кроме тех, которые уже в них содержатся, активно изучалась с 60-х годов XX века. Осуществимость идеи циклического ионообменного самоподдерживающегося процесса сорбционного умягчения-опреснения водного раствора удалось доказать экспериментально, но обеспечение экономической эффективности процесса осталось нерешенной задачей. Математическое моделирование показало, что условия первых экспериментов соответствовали плохому набору параметров. Дальнейший анализ задачи позволил сделать вывод о том, что при некотором выборе параметров рассматриваемый метод становится рентабельным с показателем эффективности выше среднемирового уровня для процессов умягчения водных растворов. Сложная зависимость хода протекания процесса от входных параметров обуславливает необходимость его изучения и оптимизации методами математического моделирования.

**Целью диссертации** является исследование возможностей циклического самоподдерживающегося ионообменного процесса в многокомпонентных водных растворах, с учетом его технологических особенностей, на базе математического моделирования.

В соответствии с указанной целью в работе решались следующие задачи:

- исследование влияния различных факторов на ход протекания процесса на базе математического моделирования и на этой основе определение круга физико-химических явлений и эффектов, которые необходимо учитывать при описании циклического самоподдерживающегося процесса;
- разработка математической модели, описывающей основные аспекты ионообменного процесса, в том числе разработка модели учета активности компонентов в многокомпонентных растворах;
- разработка метода учета изотермического пересыщения в водных растворах, используемых для циклического ионообменного процесса;
- создание численного конечно-разностного алгоритма для моделирования ионообменного процесса;
- постановка и решение обратной задачи определения характеристик модели и определение границ применимости метода последовательного определения кинетических коэффициентов;
- разработка программного комплекса, содержащего численный алгоритм для схем с переменным числом сорбентов, и верификация программного продукта;
- проведение вариантных расчетов для определения диапазона изменения параметров, в границах которого возможно проведение безреагентного циклического ионообменного процесса при различных схемах его реализации;

- исследование устойчивости циклического ионообменного процесса при внесении в него внешних возмущений;
- выбор оптимальной схемы циклического ионообменного процесса для различных конфигураций установки по обработке растворов различного состава;
- исследование возможностей разделения компонентов на базе процессов такого типа, а также изучение случая обработки трудных вод.

#### **Научная новизна**

- Исследовано семейство моделей учета активностей в многокомпонентных водных растворах.
- Разработан метод учета изотермического пересыщения в модели многокомпонентного циклического ионообменного процесса.
- На базе математического моделирования исследована правомерность метода последовательного определения кинетических коэффициентов в процессе сорбции вещества на зерне сорбента и определены границы его применимости.
- Разработан численный конечно-разностный алгоритм для моделирования ионообменного процесса, реализуемого в схемах различной конфигурации, и для определения параметров процесса.
- Исследован циклический процесс для многоколоночных схем разделения нескольких компонентов.
- Определен диапазон изменения параметров, в границах которого возможно осуществление циклического ионообменного процесса при различных схемах его реализации, и выбраны параметры, обеспечивающую максимальную эффективность процесса. Показано, что этот диапазон гораздо шире, чем ожидалось ранее, и дано физическое объяснение этому эффекту.
- Проведено исследование устойчивости циклического ионообменного процесса при внесении в него внешних возмущений.

#### **Основные результаты работы, выносимые на защиту**

- Исследование результатов, полученных в рамках различных математических моделей, описывающих циклический самоподдерживающийся ионообменный процесс, и выявление среди них наиболее простой и адекватной эксперименту.
- Исследование метода решения обратной задачи определения кинетических коэффициентов процесса сорбции.
- Алгоритмы расчета по математическим моделям и их программная реализация, на базе которых рассчитывался самоподдерживающийся процесс.

- Метод учета изотермического пересыщения при численном моделировании многокомпонентных циклических ионообменных процессов.
- Прогноз протекания процесса для различных схем обессоливания (умягчения) воды и разделения компонентов исходных водных растворов

**Практическая ценность** работы обусловлена доведением разработанных теоретических моделей до программного комплекса, позволяющего на количественном уровне рассчитывать и прогнозировать различные варианты реализации циклического самоподдерживающегося ионообменного процесса в широком диапазоне условий.

Программный комплекс и результаты расчетов использованы в лаборатории сорбционных методов института геохимии им. Вернадского (г. Москва) для создания пилотной установки по комплексной переработке морской воды. На установке проведена совместная работа по апробации расчетной программы и уточнению модельных параметров. Верифицированная расчетная программа включена в общее программное обеспечение автоматической системы управления работой установки. В настоящее время установка проходит испытания на действующем опреснительном заводе с целью демонстрации технологии переработки рассолов после опреснения с получением дополнительного количества чистой воды и ценных минеральных компонентов.

Программные продукты также внедрены в Институте технической химии Исследовательского центра, г. Карлсруйе, Германия.

#### **Апробация работы.**

Основные результаты докладывались:

- на секции «Физика» ежегодной международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2007», г. Москва, 2007 г.
- на международной конференции «Физико-химические основы ионообменных процессов - ИОНИТЫ -2007», г. Воронеж, 2007 г.

#### **Личный вклад автора**

Автор принимал участие в постановках задач, формулировках и исследованиях математических моделей; разработал численную схему и реализующий ее алгоритм для моделирования ионообменного процесса и определения его параметров, на базе которого создал программный комплекс, исследовал и проанализировал полученные результаты работоспособности различных схем многокомпонентного циклического ионообменного процесса, а также привел выводы и рекомендации по выбору оптимальной схемы многокомпонентного циклического ионообменного процесса.

## Публикации

Результаты диссертации опубликованы в пяти статьях в реферируемых журналах, а также в тезисах докладов одной международной конференции.

## Структура диссертации

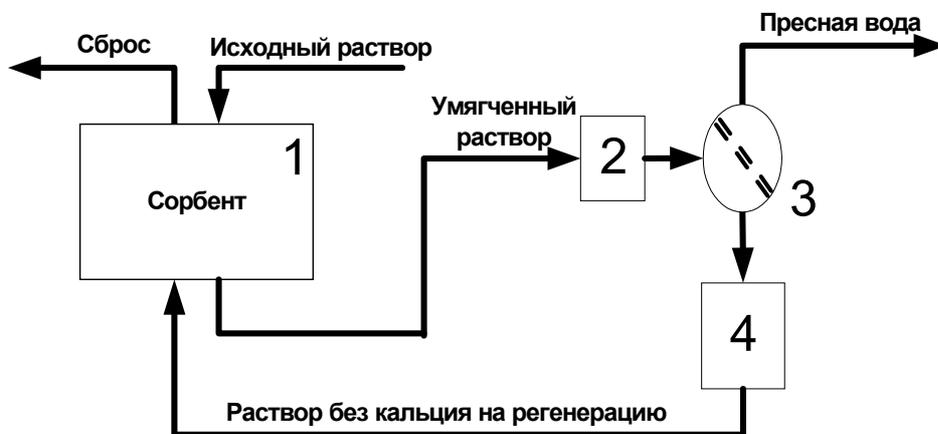
Диссертация состоит из введения, пяти глав, списка литературы (123 наименования), приложения и 28 рисунков; изложена на 120 страницах.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность работы, определяется ее цель и кратко излагается ее содержание.

**В первой главе** приводится обзор современного состояния исследований ионнообменных процессов и работ по математическому моделированию циклического ионнообменного процесса.

Особый упор делается на математическом моделировании безреагентного циклического самоподдерживающегося многокомпонентного ионнообменного процесса умягчения-опреснения природных вод, простейшая принципиальная схема которого показана на рис. 1.



*Рис. 1.* Схема "самоподдерживающегося" процесса умягчения-опреснения водного раствора.

1 - колонна с катионообменной смолой (поочередно находится в режимах сорбции и регенерации), т.е. сорбент; 2 – опреснительный бак; 3 – сепаратор (мембрана или нагревательный элемент); 4- накопитель рассола.

Исходя из уровня разработанности темы и проблем, существующих при исследовании циклического «самоподдерживающегося» процесса умягчения

многокомпонентных водных растворов, поставлены задачи исследования.

**Во второй главе** рассматриваются особенности ионообменных процессов, явления и эффекты, их сопровождающие, и их математическое описание; формулируется математическая модель процесса.

В работе исследуется задача кинетики сорбции, которая заключается в определении временных характеристик (а также связанных с ними кинетических коэффициентов) процесса сорбции на одной грануле сорбента, и задача динамики сорбции, которая относится к распространению вещества по сорбционной колонне.

В основе расчетов динамики ионного обмена лежат системы уравнений равновесия, кинетики и материального баланса для каждого компонента, вступающего в ионный обмен. При этом учитываются следующие факторы:

1. перенос вещества (ионов  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  и их соединений);
2. ионный обмен между сорбентом и раствором;
3. образование сульфатных комплексов ионами  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в растворе;
4. зависимость кинетического коэффициента в процессе ионного обмена от концентрации компонентов при пересыщении раствора  $CaSO_4$ ;
5. учет свободного объема жидкости между слоем сорбента и точкой измерения концентраций в растворе на выходе из колонны.

В математическую модель входят:

Условия материального баланса веществ:

$$c_{Na}^{\Sigma} = c_{Na^+}, \quad c_{Mg}^{\Sigma} = c_{Mg^{2+}} + c_{MgSO_4}, \quad c_{Ca}^{\Sigma} = c_{Ca^{2+}} + c_{CaSO_4} \quad (1)$$

$$c_{SO_4}^{\Sigma} = c_{SO_4^{2-}} + c_{MgSO_4} + c_{CaSO_4}, \quad c_{Cl}^{\Sigma} = c_{Cl^-} \quad (2)$$

где  $c^{\Sigma}$  - общая концентрация вещества в растворе,  $c$  - ионная концентрация в растворе.

Уравнения перехода от концентраций к активностям компонентов (явный вид зависимости активности компонента будет рассмотрен ниже):

$$a_i = c_i \mathcal{G}_i(I), \quad a_j = c_j \mathcal{G}_j(I), \quad a_{ij} = G c_{ij} \quad (3)$$

где  $a$  - активность вещества в растворе,  $\mathcal{G}$  - коэффициент активности,  $I$  - ионная сила раствора,  $G$  - константа,  $i$  - индекс, перечисляющий катионы,  $j$  - индекс, перечисляющий анионы.

Уравнения переноса для катионов и анионов.

$$\varepsilon \frac{\partial c_i^{\Sigma}}{\partial t} + v \frac{\partial c_i^{\Sigma}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

$$\varepsilon \frac{\partial c_j^\Sigma}{\partial t} + v \frac{\partial c_j^\Sigma}{\partial x} = 0 \quad (5)$$

Здесь  $\bar{c}$  - концентрация вещества в ионите,  $t$  - время,  $x$  - координата вдоль оси сорбционной колонны,  $\varepsilon$  - порозность сорбента,  $v$  - линейная скорость пропускания потока раствора через сорбент, индекс  $i$  показывает номер катиона, индекс  $j$  – номер аниона.

Условие равновесия обмена ионов между фазами сорбента и раствора (закон действующих масс):

$$\left( \frac{a_{Na^+}}{\mu_{Na}} \right) = K_{Ca} \left( \frac{a_{Ca^{2+}}}{\mu_{Ca}} \right)^{1/2} = K_{Mg} \left( \frac{a_{Mg^{2+}}}{\mu_{Mg}} \right)^{1/2} \quad (6)$$

где  $K$  - коэффициент распределения в законе действующих масс,  $\mu$  - концентрация вещества в сорбенте, равновесная активности  $a$  в растворе.

Уравнения кинетики ионного обмена (межфазового переноса):

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = \beta_i (\mu_i - \bar{c}_i) \quad (7)$$

$$\beta_i = \frac{\beta_i^0}{1 - \bar{d} \ln(\cos(\frac{\pi \bar{R}}{2}))} \quad (8)$$

$$\bar{R} = \bar{b} \frac{2c_{so_4} c_{CaSO_4}}{(c_{Na}^0)^2} \quad (9)$$

Здесь  $\bar{b}$ ,  $\bar{d}$ ,  $\beta_i^0$  - некоторые константы для описания влияния пересыщенного раствора на кинетику процесса,  $\beta$  - кинетический коэффициент, характеризующий скорость ионного обмена.

Условие электронейтральности в фазе сорбента:

$$\bar{c}_{Na^+} + 2\bar{c}_{Mg^{2+}} + 2\bar{c}_{Ca^{2+}} = \bar{c}_\Sigma \quad (10)$$

где  $\bar{c}_\Sigma$  - емкость ионита.

Условия равновесия комплексообразования:

$$k_{MgSO_4} = \frac{a_{MgSO_4}}{a_{Mg^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}}, \quad k_{CaSO_4} = \frac{a_{CaSO_4}}{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}} \quad (11)$$

Здесь  $k$  - константы комплексообразования.

Модель замыкается уравнением, связывающим наблюдаемые концентрации с концентрациями на выходе из слоя сорбента:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{v \cdot S}{V_p} (c_i^\Sigma|_{x=L} - C_i) \quad (12)$$

где  $V_p$  - объем водной подушки измерительной системы;  $S$  – сечение колонки,  $C_i$  - концентрация  $i$ -го иона, измеряемая в эксперименте.

Кроме того, в модели учтено явление изотермического пересыщения  $CaSO_4$ , которым сопровождается процесс регенерации. Если концентрация соединения превышает уровень растворимости, то необходимо пересчитать текущие концентрации ионов так, чтобы учесть этот эффект. При моделировании предполагается, что только часть ионов  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  вступает в ионный обмен, так чтобы получившаяся концентрация соединения  $CaSO_4$  не превышала уровня растворимости.

В математическую модель также входят начальные и граничные условия для концентраций ионов и потоков растворов.

**В третьей главе** рассматриваются обратные задачи выбора закона описания активностей элементов в многокомпонентных смесях и определения коэффициентов кинетики.

В главе сравниваются с экспериментом и между собой результаты расчета хода протекания процесса для следующих законов учета активностей:

1.  $\mathcal{G}=1$  (13)

Этот закон наиболее прост и часто используется в практических расчетах.

2. Уравнение Дебая-Хюккеля:

$$\ln(\mathcal{G}_{\pm})_{pq} = \ln(\mathcal{G}_{pq})_{st} = \frac{-Az_pz_qI^{0,5}}{1+I^{0,5}} \quad (14)$$

где  $I = \frac{1}{2} \left( \sum_i c_i \cdot z_i^2 + \sum_j c_j \cdot z_j^2 \right)$  - ионная сила раствора,  $z$  - валентность элемента,  $A$  -

некоторая константа.

3. Уравнение Гуггенгейма:

$$\ln(\mathcal{G}_{\pm})_{pq} = \ln(\mathcal{G}_{pq})_{st} + 2 \frac{z_p z_q}{z_p + z_q} \left( \sum_i \theta_{iq}^* \cdot c_i + \sum_j \theta_{pi}^* \cdot c_j \right) \quad (15)$$

где значения парных коэффициентов  $\theta_{iq}^*(I)$  определяются из уравнений для чистых

электролитов:  $\ln(\mathcal{G}_{\pm})_{pq} = \ln(\mathcal{G}_{pq})_{st} + 2 \frac{z_p z_q}{z_p + z_q} (\theta_{pq}^* \cdot c_p + \theta_{pq}^* \cdot c_q)$

В работе проведено сравнение этих законов, показано, что формула Гуггенгейма наилучшим образом описывает процесс в достаточно широком диапазоне условий.

Для полного описания процесса требуется задать значения всех коэффициентов. Наибольшую сложность представляет собой определение коэффициентов кинетики. В настоящей работе на базе математического моделирования исследуется один из

возможных методов (метод последовательного определения) кинетических коэффициентов. Схема эксперимента представлена на рис. 2.

В математическую модель процесса, показанного на рис.2, входят уравнения переноса (16, 20-21), изотермы обмена (17) и баланса (18), вкуче с начальными (19, 22) и граничными (23-24) условиями. В работе сравнивались друг с другом модели внешней и смешанной диффузии.

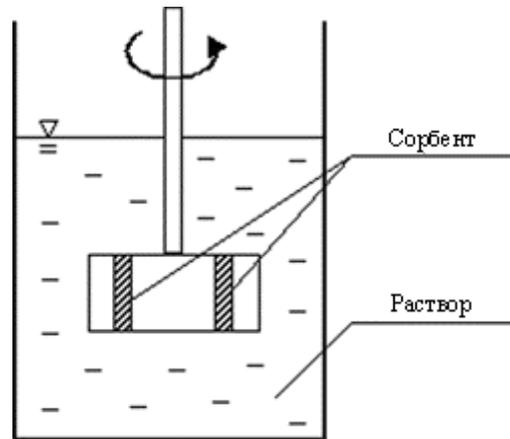
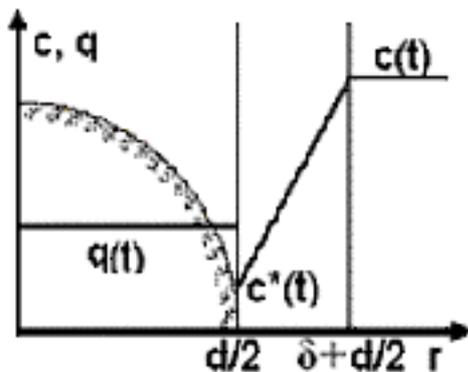


Рис. 2. Схема установки в эксперименте по измерению кинетики сорбции



Модель внешней диффузии:

$$\frac{\partial c(t)}{\partial t} = -\frac{\pi \cdot d^2}{V} \frac{D_s}{\delta} (c(t) - c^*(t)) \quad (16)$$

$$\bar{c}\left(t, r = \frac{d}{2}\right) = \bar{c}_\Sigma \frac{K \cdot c}{K \cdot c + 1} \text{ при } r = \frac{d}{2} \quad (17)$$

$$c \cdot V + 4\pi \cdot \int_0^{d/2} \bar{c}(t, r) \cdot r^2 \cdot dr = c_0 \cdot V \quad (18)$$

$$c(0) = c_0; \bar{c}(0, r) = 0; \text{ для } 0 \leq r \leq \frac{d}{2} \quad (19)$$

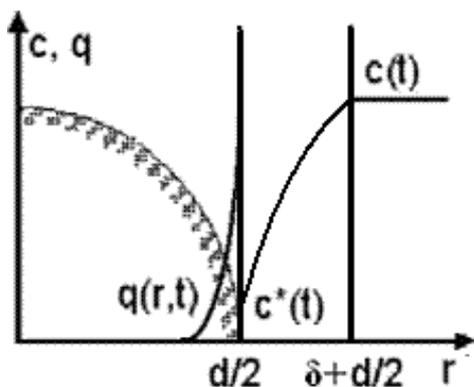
Модель смешанной диффузии:

при  $0 < r < \frac{d}{2}$ :

$$\frac{\partial \bar{c}(t, r)}{\partial t} = D_s \cdot \left( \frac{\partial^2 \bar{c}(t, r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \bar{c}(t, r)}{\partial r} \right) \quad (20)$$

при  $\frac{d}{2} < r < \delta + \frac{d}{2}$ :

$$\frac{\partial c(t, r)}{\partial t} = D_s \cdot \left( \frac{\partial^2 c(t, r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c(t, r)}{\partial r} \right) \quad (21)$$



$$c(0)=c_0; c(0, r)=0 \text{ для } 0 \leq r \leq \frac{d}{2} \quad (22)$$

$$D_g \cdot \frac{\partial \bar{c}\left(t, r = \frac{d}{2}\right)}{\partial r} = D_s \cdot \frac{\partial c\left(t, r = \frac{d}{2}\right)}{\partial r} \quad (23)$$

$$\frac{\partial \bar{c}(t, r = 0)}{\partial r} = 0 \quad (24)$$

где  $c_0$  – начальная концентрация вещества в растворе;  $c^*(t) = c(t, r = d/2)$  – концентрация на поверхности зерна;  $D_g$  – коэффициент диффузии в зерне;  $D_s$  – коэффициент диффузии в растворе;  $d$  – диаметр зерна;  $r$  – радиальная координата ( $0 \leq r \leq \delta + \frac{d}{2}$ );  $V$  – объем раствора;  $\delta$  – толщина пленки Нернста вокруг зерна.

В работе на базе математического моделирования показано, что по кривой изменения концентрации вещества в растворе, в случае, когда

$$D_g \frac{\partial \bar{c}}{\partial c}(t=0) > D_s \quad (25)$$

коэффициент внешней диффузии можно определить из уравнения (16) при  $t = 0$ , а далее, решая систему (17-18, 20-24), можно определять коэффициент внутренней диффузии.

**В четвертой главе** приведены численные алгоритмы решения систем уравнений, описывающих ионообменный процесс. Представлена блок-схема программного комплекса (см. рис. 3), а также охарактеризован подход к верификации разработанного программного средства. Верификация модели и программного средства проводилась:

- путем сопоставления результатов расчета с результатами, полученными с помощью других программ;
- с использованием как встроенного механизма внутренней проверки, так и вариантных расчетов с различными шагами по времени; а также
- путем сравнения результатов численного моделирования с данными экспериментов как уже проведенных, так и специально поставленных в рамках настоящей диссертационной работы.

Показано, что выполненная верификация удовлетворяет современным требованиям, описанным в ГОСТах и международных стандартах по обеспечению качества программных средств.

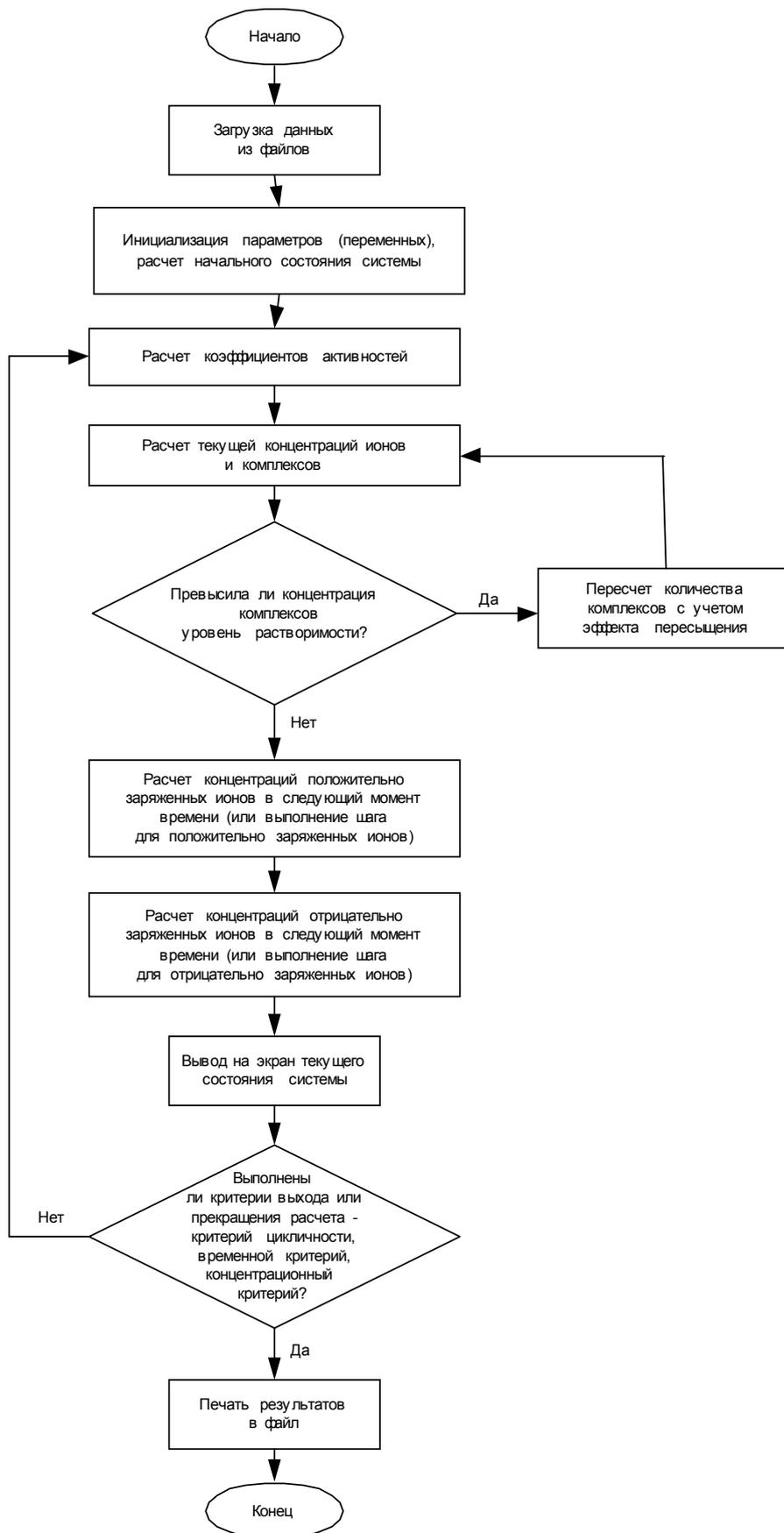


Рис. 3. Блок-схема программного комплекса «Water Purification»

**В пятой главе** представлены результаты расчета различных случаев проведения циклического процесса. Были рассмотрены следующие вопросы:

1. Исследование влияния эффекта комплексообразования на установление стационарного циклического режима

Явление комплексообразования смещает равновесие в сторону раствора, что может быть важно при регенерации сорбента. В настоящей работе получено, что для морской воды циклический процесс реализуется на ряде промышленных сорбентов даже без учета образования комплексов в растворе (т.е. коэффициенты  $k$  в уравнениях (11) равны 0). В этом случае процесс основан лишь на эффекте электроселективности. Однако учет уравнений (11) (т.е. учет комплексообразования) повышает эффективность процесса, что позволяет получить более адекватную оценку работы ионообменной установки.

Кроме того, получено, что существуют значения параметров сорбента, при которых одного лишь эффекта электроселективности недостаточно для организации циклического самоподдерживающегося процесса. Поэтому в отдельных случаях учет комплексообразования может кардинально изменить оценку возможности реализации такого процесса.

2. Исследование устойчивости циклического самоподдерживающегося процесса к разовым возмущениям

В связи с тем, что функционирование реальных промышленных систем часто сопровождается небольшими потерями полезных реагентов, в настоящей работе моделировалась разовая утечка раствора, которая составляла 15% от общего объема. Получено, что при таких внешних воздействиях процесс релаксирует к невозмущенному состоянию, а последствия сбоя нивелируются в течение нескольких последующих циклов. Таким образом, результаты численного моделирования показывают, что циклический процесс рассмотренного типа является устойчивым по отношению к утечкам разового типа.

3. Исследование граничной области концентраций ионов  $Ca$  и  $Na$

В работе решена задача определения возможности циклического «самоподдерживающегося» ионообменного процесса умягчения слабосоленых водных растворов, в которых концентрация кальция существенно превышает концентрацию натрия. Результаты расчета доказывают возможность осуществления циклического самоподдерживающегося процесса в широком диапазоне концентраций. Результаты численного моделирования позволили определить область допустимых значений параметров циклического самоподдерживающегося процесса и их оптимальные соотношения, при которых процесс организуется наиболее эффективным способом.

#### 4. Моделирование разделения катионов в многокомпонентном растворе

Для исследования возможности разделения нескольких заданных катионов в концентрированном виде была разработана принципиальная схема процесса с несколькими последовательно соединенными сорбентами, как показано на рис. 4 (блок 1).

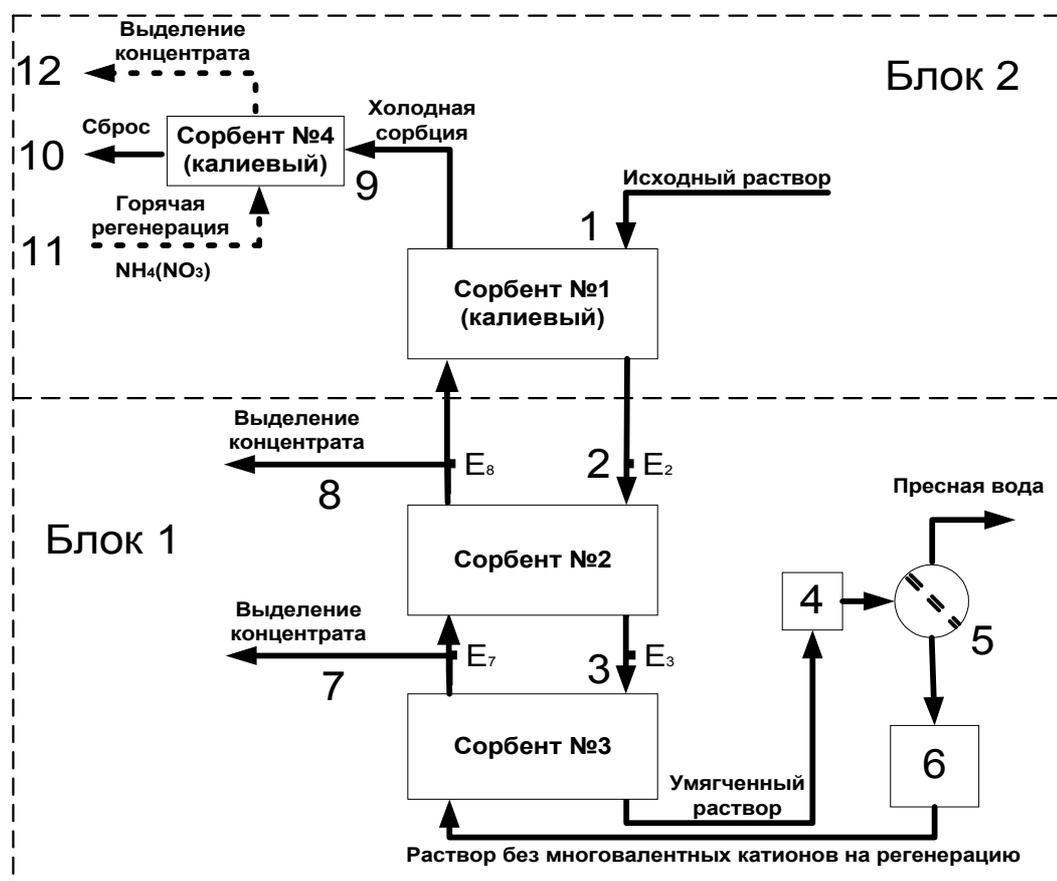


Рис. 4. Принципиальная схема многоколоночного циклического самоподдерживающегося ионообменного процесса умягчения-опреснения водных растворов с разделением компонентов.

1, 2, 3, 9- колонны с катионообменной смолой, 4 – опреснительный бак, 5 – опреснитель, 6- накопитель рассола.

В задаче разделения элементов основная проблема заключается в оценке объема раствора, который необходимо оставлять (после отбора части раствора по пути 7) для того, чтобы обеспечить регенерацию оставшегося сорбента (оставшихся сорбентов). Такой процесс идет лишь в ограниченном диапазоне параметров. Поэтому оценка оптимального объема раствора, соответствующего имеющемуся числу сорбционных колонок, а также концентраций компонентов в выводимых из колонок растворах проведена методами математического моделирования путем проведения вариантных расчетов. В качестве сорбентов рассматривались ряд промышленных и тестовых сорбентов.

На рис. 5 приведены типичные выходные концентрационные кривые при регенерации сорбентов в блоке 1 на рис. 4. Показано, что при использовании схемы с тестовым сорбентом (сорбент №2 на рис. 4) и модифицированным цеолитом А (сорбент №3 на рис. 4), на выходе из тестового сорбента ('стрелка' 8 на рис. 4) получается раствор, в котором средняя концентрация  $Mg$  превышает концентрацию  $Mg$  в исходном растворе в 9 раз (без учета «мертвого» объема).

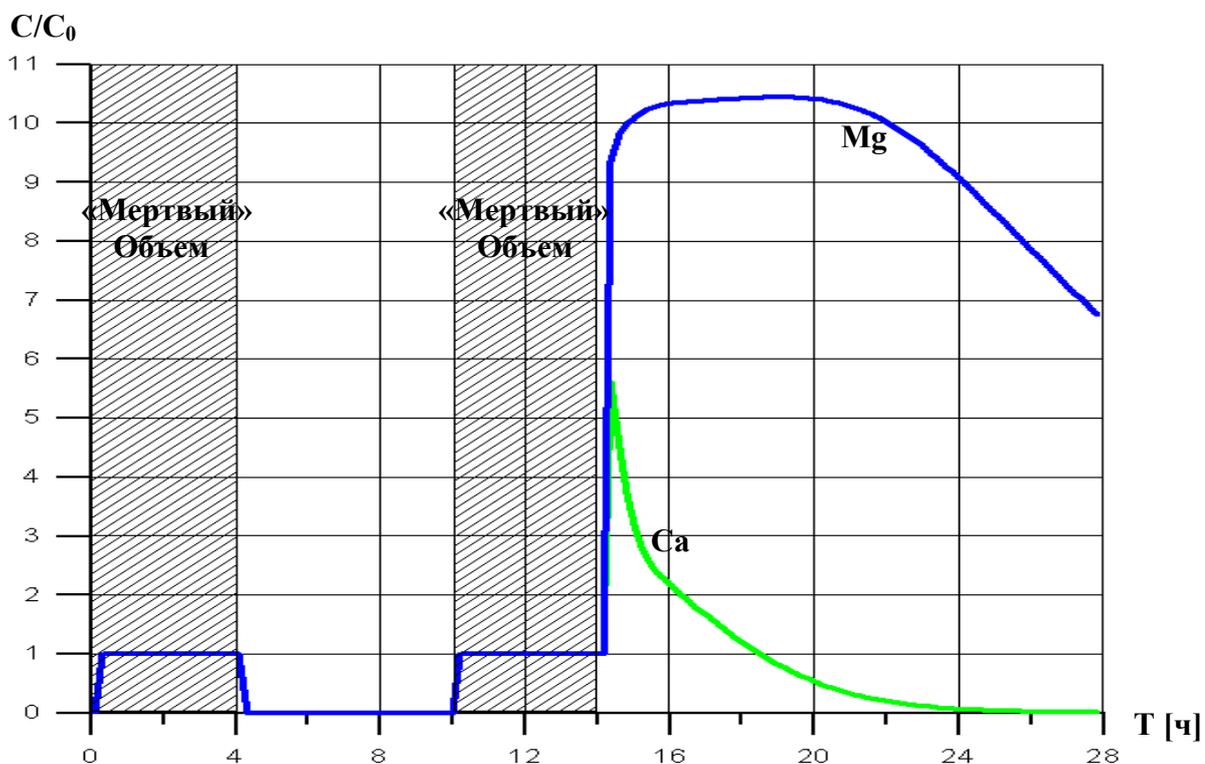


Рис. 5. Зависимость концентрации компонентов от времени в растворе, выходящем из 2-го сорбента в процессе регенерации (Точка  $E_8$  на рис. 4). В период с 4 по 10 час раствор сливался из системы после прохождения им 3-го сорбента, не участвуя в дальнейшем процессе (линия 7 на рис. 4). Все концентрации нормируются на концентрации в исходном растворе.

Представленные результаты численного моделирования показывают, что можно очищать исходный раствор от нескольких элементов, а также параллельно решать задачу о концентрировании и разделении элементов, участвующих в процессе.

### 5. Моделирование схемы концентрирования калия

Извлечение соединения  $KNO_3$  из многокомпонентного раствора может быть существенным достоинством схемы реализации процесса, так как это вещество является довольно дорогим и весьма полезным удобрением. Однако, в связи с тем, что калий – одновалентен, эффект электроселективности не годится для его удаления. Поэтому в процессе используется изменение коэффициентов распределения калия в сорбенте

(клиноптилалите) под воздействием температуры. Расчеты показали, что адсорбционные схемы экстракции калия не являются достаточно эффективными. Поэтому для получения этого соединения в концентрированном виде предложено использование каскадных схем, численное моделирование которых было выполнено в настоящей работе (рис. 4, блок 2).

**В заключении** приведены основные результаты работы:

1. Разработаны и сопоставлены друг с другом различные математические модели, описывающие динамику сорбции. Среди них установлена модель, в наибольшей степени коррелирующая с имеющейся экспериментальной информацией
2. Для всех рассмотренных математических моделей, каждая из которых представляет собой систему дифференциальных уравнений в частных производных, разработаны алгоритмы расчета циклического «самоподдерживающегося» процесса с применением конечно-разностных схем, доведенные до программной реализации в расчетном модуле «Water Purification». При этом обеспечивается:
  - учет эффектов электроселективности, изотермического пересыщения, массопереноса и комплексообразования, а также эффекта «кинетического торможения», который имеет место в пересыщенных растворах и коллоидных системах;
  - учет неидеальности раствора, что выражается в использовании активностей вместо концентраций в физико-химических законах ионного обмена;
  - учет технологически разумных значений параметров;
  - наглядность представления исходных данных и полученных результатов.
3. Выполнена верификация программного средства, в том числе путем сравнения полученных результатов с экспериментальными данными.
4. Исследована правомерность метода последовательного определения кинетических коэффициентов процесса сорбции.
5. Определены численные характеристики технологического процесса, при которых процесс остается циклически устойчивым. К таким характеристикам относятся допустимые начальные концентрации компонентов и значения коэффициентов равновесия обмена ионов для различных линейных скоростей протекания раствора через сорбент. Найдена граничная область концентрации ионов кальция и натрия, где начинается затухание циклического процесса. Проведены расчеты различных технологических схем процесса очистки вод различного состава и разделения элементов в широком диапазоне условий и найдены значения параметров процесса, при которых процесс идет наиболее эффективным образом.

## Основные публикации

1. Токмачёв М.Г., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. Математическое моделирование циклического самоподдерживающегося ионообменного процесса умягчения-опреснения морской воды //Сорбционные и хроматографические процессы, Воронеж, 2004, т. 4, № 5, с. 529-540.
2. Токмачёв М.Г., Тихонов Н.А. Исследование свойств циклического самоподдерживающегося ионообменного процесса умягчения-опреснения слабосоленых водных растворов //Сорбционные и хроматографические процессы, Воронеж, 2006, т. 6, № 1, с. 32-43.
3. Токмачёв М.Г., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. О возможности осуществления безреагентного самоподдерживающегося циклического процесса обработки морской воды на нескольких последовательных слоях сорбентов //Сорбционные и хроматографические процессы, Воронеж, 2007, т. 7, № 5, с. 850-862.
4. Токмачев М.Г. Исследование безреагентного самоподдерживающегося циклического процесса обработки природной воды на основе математического моделирования //Сборник тезисов международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007», секция «Физика», Физический Факультет МГУ, 2007, с. 96-97.
5. Токмачёв М.Г., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. Изучение безреагентного циклического ионообменного процесса обработки природных вод //Математическое моделирование, Москва, 2008, т. 20, №3, с. 59-76.
6. Riegel M., Tokmachev M. and Hoell. W. Kinetics of uranium sorption onto weakly basic anion exchangers // Reactive and Functional Polymers, 2008, v. 68, p. 1072-1080.